PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 36. 8. Juni 1901. 2. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

K. v. Wesendonk, Notiz über Spitzenausströmung, veranlasst durch sehr schnelle elektrische Schwingungen. S. 529.

M. Planck, Vereinfachte Ableitung der Schwingungsgesetze eines linearen Resonators im stationär durchstrahlten Felde. S. 530.

R. W. Wood, Die Natur der Sonnenkorona. S. 534.

R. W. Wood, Die Erzeugung eines Linienspektrums durch anomale Dispersion und die Anwendung hiervon auf das „flash-Spektrum". S. 534.

Zusammenfassende Bearbeitungen:

K. Schaum, Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie. S. 536.

Referate:

Bericht über die VIII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Freiburg i. B. vom 17.—20. April 1901. S. 538.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Notiz über Spitzenausströmung, veranlasst durch sehr schnelle elektrische Schwingungen.

Von K. v. Wesendonk.

Durch Versuche mit einer von Herrn Donle angegebenen, der Lecherschen verwandten Einrichtung gelangte Verfasser[1]) seiner Zeit zu dem Schlusse, dass sehr schnelle elektrische Schwingungen das Ausströmen der positiven Elektrizität begünstigen. Diese Vermutung wurde durch weitere Experimente, bei denen sogenannte Seitenentladungen zur Beobachtung kamen, voll bestätigt.[2]) Es fand sich aber, dass man bei grösserer Entfernung der die entladene Elektrizität aufnehmenden Platte von der ausströmenden Spitze unter Umständen negative Ladungen erhielt, während bei geringeren Abständen positiv solche auftreten. Dies wurde l. c. S. 342 angedeutet mit dem Satze: „bei allen solchen Versuchen ist zu beachten, dass bei geringer Entfernung der Platte von der ausströmenden Spitze die positiven Entladungen, bei grossem Abstande die negativen leichter auftreten." Diese Bemerkung bezog sich aber natürlich nur auf die Spitzenwirkung infolge von sehr schnellen elektrischen Oszillationen, nicht etwa auf Spitzenausströmung überhaupt, was hiermit, um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, betont sei. Besagtes Phänomen hat dann Herr Himstedt[3]) und späterhin Herr Knoblauch[4]) näher untersucht. Letzterer fand nun, dass die Ausstrahlung der Elektrizität aus der Spitze bei sogenannten Teslaentladungen in Form eines Kegels vor sich geht, dessen äusserer Mantel ausschliesslich negative Elektrizität, und dessen Inneres vorwiegend positive Büschelentladungen enthält. Die erstere pflanzt sich weiter in den Raum hinein fort als die letzteren, die beiden Umstände erklären nach Herrn Knoblauch das Auftreten negativer Ladungen bei genügend entfernten, wie bei ausgeschnittenen Auffangplatten. Danach konnte es fraglich erscheinen, ob nicht die Menge der entladenen negativen Elektrizität doch die entsprechende positive überträfe, und das Überwiegen der letzteren bei den sogenannten Teslaausströmungen nicht schliesslich nur ein scheinbares sei. Um hierüber einigen Aufschluss zu erhalten, stellte Verfasser mit sogenannten Seitenentladungen (wie seinerzeit bei der Wied. Ann. Bd. 66 veröffentlichten Arbeit) einige Versuche[1]) an, bei denen die ausstrahlende Spitze teils in der Nähe einer grösseren Auffangplatte (Quadrat von 22 cm Seitenlänge) sich befand, teils von den Metallwänden eines isolierten mit Exnerschem oder Bentzschem Elektroskop verbundenen Hohlkörpers mehr oder minder vollständig umgeben war. In einigen Fällen wurde die Spitze mittels eines Paraffinpfropfes durch ein Loch im Deckel in das Innere einer sonst völlig geschlossenen Metallbüchse eingeführt, war also vom Auffangkörper fast vollständig umhüllt. Trotzdem gaben stets die Entladungen des negativen Poles der (nur mit ihren eigenen Verstärkungsflaschen versehenen) Influenzmaschine entschieden positive Ladungen des Auffangkörpers, in diesen Fällen wird also bei den schnell alternierenden Entladungen sicher mehr positive Elektrizität aus der Spitze ausgetrieben als negative.[2])

Es erscheint Verfasser übrigens fraglich, ob das oben erwähnte Auftreten negativer Ladungen bei Spitzenausströmung infolge sehr

1) Naturw. Rundschau **10**, 404. 1895.
2) Wied. Ann. **66**, 341—345. 1898.
3) Wied. Ann. **68**, 294. 1899.
4) Diese Zeitschr. **2**, 165. 1900.

1) Vom isolierten Pole der Influenzmaschine führt ein Draht zur einen Zinkelektrode einer Funkenstrecke, die andere ist durch einen langen Draht einfach zur Erde abgeleitet; daran wird die ausströmende Spitze angelötet. Sie befindet sich nebst Auffangsplatte und Elektroskop an einem metallenen Schutzkasten, in dem der betreffende Draht durch Paraffin isoliert eintritt.

2) Bei dünnen Drähten geben diese selbst auch positive Ausströmungen, die im Dunkeln ebenso wie an der Spitze sichtbar sind.

schneller elektrischer Schwingungen eine allgemeine Erscheinung ist,[1]) nicht vielmehr nur bei relativ langsamen Alternierungen eintritt, auch dürfte die Verwendung des sogenannten Teslatransformators unerwünschte Komplikationen einführen.

1) Wenigstens bei nicht ausgeschnittenen Platten.

(Eingegangen 18. Mai 1901.)

Vereinfachte Ableitung der Schwingungsgesetze eines linearen Resonators im stationär durchstrahlten Felde.

Von Max Planck.

Einleitung.

Wenn in ein stationär durchstrahltes Feld, z. B. in einen Hohlraum, dessen Wände auf gleichmässige Temperatur erhitzt sind, ein elementarer Resonator gebracht wird, der von einer bestimmten Strahlenart zu Schwingungen angeregt wird und daher auch umgekehrt dieselbe Strahlenart emittieren kann, so wird sich mit der Zeit ein stationärer Zustand, d. h. eine bestimmte Beziehung zwischen der mittleren Schwingungsenergie des Resonators und der mittleren Strahlungsintensität der entsprechenden Wellenlänge im umgebenden Felde herausbilden. Diese Beziehung[1]) spielt u. a. eine wesentliche Rolle bei der Ableitung, die ich für das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum entwickelt habe. Denn die Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, welche zum Ausdruck der Entropie und dadurch zu den Eigenschaften des durch das Maximum der Entropie bedingten stationären Zustandes führen, lassen sich nicht unmittelbar auf die Strahlen im freien Felde anwenden, weil diese eine stetig im Raume angeordnete Mannigfaltigkeit bilden, sondern zunächst nur auf die im Felde vorhandenen Resonatoren, welche eine bestimmte ganze Zahl diskreter gleichartiger Elemente darstellen. Erst nachdem die Entropie und die Temperatur der Resonatoren gefunden ist, lässt sich vermöge der elektrodynamisch begründeten Schwingungsgesetze der Resonatoren rückwärts auf die Intensität der freien Strahlung im umgebenden Felde schliessen.

Was nun die Ableitung dieser Schwingungsgesetze, namentlich die genannte Beziehung zwischen der Schwingungsenergie des Resonators und der Strahlungsintensität der seiner Eigenperiode entsprechenden Strahlengattung im umgebenden stationär durchstrahlten Felde betrifft, so ergiebt sich diese in meinen Untersuchungen über irreversible Strahlungsvorgänge durch geeignete Spezialisierung der entsprechenden, für den allgemeineren Fall nichtstationärer Vorgänge abgeleiteten Beziehungen, indem die dort entwickelten Ausdrücke sich durch die Einführung der Bedingung der stationären nach allen Richtungen gleichmässig verteilten Strahlung ganz bedeutend vereinfachen. Wenn es aber überhaupt nur auf die Untersuchung der stationären Strahlung ankommt, so ist es bei weitem bequemer, die Vereinfachungen, welche durch die Beschränkung auf den stationären Zustand bedingt werden, gleich von vornherein in alle Formeln einzuführen, und dadurch eine Reihe allgemeiner, zum Teil etwas mühsamer Überlegungen und Rechnungen zu ersparen. Es scheint mir daher wünschenswert, diese direkte Berechnung hier auszuführen, zumal dadurch auch einige der physikalischen Voraussetzungen der ganzen Theorie noch durchsichtiger werden als in der allgemeinen Darstellung.

Um den Zusammenhang mit der letzteren möglichst deutlich hervortreten zu lassen, will ich im folgenden sowohl den Gedankengang und die äussere Einteilung des Stoffes, als auch alle Bezeichnungen meiner früheren Arbeit möglichst vollständig beibehalten. Nur eine einzige Änderung werde ich mir insofern erlauben, als ich hier, wo es sich von vornherein um den stationären Strahlungszustand handelt, Fouriersche Reihen statt wie früher Fouriersche Integrale benutze, obwohl der Unterschied, wie ich besonders betonen möchte, nach meinem Dafürhalten nur ein rein formeller ist. Aber die Ausdrücke werden hier kürzer und übersichtlicher.

§ 1. Schwingungsgesetz eines linearen Resonators.

Wir denken uns im stationär durchstrahlten Felde, das wir zunächst vollständig evakuiert annehmen, einen linearen Resonator von bestimmter Achsenrichtung und Schwingungsperiode, dessen Dimensionen klein sind gegen die Länge der von ihm in das umgebende Vakuum ausgesandten Welle. Ob ein solcher Resonator in der Natur sich irgendwo verwirklicht findet, ist für die Ableitung des Gesetzes der Energieverteilung im stationär durchstrahlten Felde unwesentlich, da nach dem Gesetz von Kirchhoff die stationäre Energieverteilung unabhängig ist von der Natur der im Felde vorhandenen emittierenden und absorbierenden Körper.

Die gesamte Schwingungsenergie U_0 des Resonators, der in jedem Augenblick t einen elektrischen Dipol vom elektrostatisch gemessenen Moment $f(t)$ bildet, sei, ebenso wie

1) Ann. d. Phys. 1, 99, 1900. Gleichung (34). Unten Gleichung (18).

die Schwingungsenergie eines einfachen Pendels, von der Form:

$$1) \qquad U_0 = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} L \left(\frac{df}{dt}\right)^2$$

(K und L konstant), wobei das erste Glied rechts die elektrische bez. potentielle, das zweite Glied die magnetische bez. kinetische Energie darstellt.

Würde der Resonator Energie weder absorbieren noch emittieren, so wäre $U_0 =$ konst., d. h.

$$K f + L \frac{d^2 f}{dt^2} = 0$$

und die Schwingungen würden absolut periodisch sein, mit der Schwingungszahl pro Zeiteinheit:

$$2) \qquad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{L}}.$$

Das Quadrat der Schwingungsamplitude, d. h. des Maximalwertes von $f(t)$, wäre dann offenbar:

$$\frac{2 U_0}{K}.$$

Nun sendet aber nach H. Hertz[1]) ein linearer elektrischer, einfach periodisch schwingender Oszillator in der Zeit einer halben Schwingung die Energie aus:

$$\frac{\pi^4 E^2 l^2}{3 \lambda^3}.$$

Hier bedeutet λ die halbe Wellenlänge, und das Produkt $E l$ den Maximalwert von $f(t)$. Setzen wir daher:

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{c}{\nu_0}$$

(c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) und:

$$(E l)^2 = \frac{2 U_0}{K},$$

so ergiebt sich für die in der Zeit einer ganzen Schwingung emittierte Energie:

$$3) \qquad 2\pi^4 \cdot \frac{2 U_0}{K} \cdot \frac{8 \nu_0^3}{3 c^3} = \frac{32 \pi^4 \nu_0^3 U_0}{3 c^3 K}.$$

Wird dem Resonator keine neue Energie von aussen zugeführt, so werden daher seine Schwingungen jedenfalls gedämpft. Wir wollen aber im folgenden annehmen, dass die Dämpfung nur schwach ist, so dass man ohne merklichen Fehler die Vorgänge im Resonator als zusammengesetzt ansehen kann aus lauter einfach periodischen Schwingungen, bei denen sich nur die Amplitude und die Schwingungszahl von Periode zu Periode ein klein wenig ändert. Letztere bleibt dann immer nahezu ν_0; erstere kann dagegen im Verlauf vieler Schwingungen ganz beliebige Werte annehmen, auch wenn der Vorgang im grossen und ganzen stationär ist.

1) Wied. Ann. **36**, 12, 1889.

Die Gleichung der schwach gedämpften Schwingung lautet bekanntlich:

$$K f + L \frac{d^2 f}{dt^2} + \frac{\sigma}{\pi} \sqrt{K L} \cdot \frac{df}{dt} = 0,$$

wobei σ, eine kleine positive Zahl, das logarithmische Dekrement der Schwingungsamplitude bezeichnet. Da nun die Schwingungsenergie durch das Quadrat der Schwingungsamplitude gemessen wird, so ist das logarithmische Dekrement der Energie $= 2\sigma$, und diese Grösse, d. h. das Verhältnis der in der Zeit einer Schwingung emittierten Energie zur ganzen Energie U_0 ist nach (3):

$$2\sigma = \frac{32 \pi^4 \nu_0^3}{3 c^3 K}.$$

Daraus folgt:

$$\sigma = \frac{16 \pi^4 \nu_0^3}{3 c^3 K}. \qquad (4$$

Nehmen wir schliesslich noch an, dass der Resonator, dessen Achsenrichtung wir zur Z-Achse machen wollen, der Einwirkung beliebiger aus dem umgebenden Felde kommenden elektromagnetischen Wellen ausgesetzt ist, so leisten die auffallenden Wellen an den Schwingungen des Resonators im Zeitelement dt die Arbeit:

$$Z \cdot df = Z \cdot \frac{df}{dt} \cdot dt. \qquad (5$$

Dabei bedeutet Z die nach der Achsenrichtung des Resonators genommene Komponente der resultierenden elektrischen Kraft (Feldintensität) sämtlicher auffallender Wellen am Orte des Resonators. Wir wollen dieselbe kurz als die „erregende Schwingung" bezeichnen. Diese Arbeit wird in dem Zeitelement dt auf den Resonator übertragen und dem äusseren Felde entzogen, sie stellt daher die vom Resonator absorbierte Energie vor. Dadurch erweitert sich die Gleichung der Resonatorschwingung zu:

$$K f + L \frac{d^2 f}{dt^2} + \frac{\sigma}{\pi} \sqrt{K L} \cdot \frac{df}{dt} = Z$$

oder, wenn man mit Benutzung von (2) und (4) K und L durch ν_0 und σ ersetzt:

$$\frac{d^2 f}{dt^2} + 2\sigma \nu_0 \frac{df}{dt} + 4\pi^2 \nu_0^2 f = \frac{3 c^3 \sigma}{4 \pi^2 \nu_0} \cdot Z. \qquad (6$$

§ 2. Darstellung der erregenden Schwingung durch eine Fouriersche Reihe.

In jedem Falle lässt sich die Zeitfunktion Z, die erregende Schwingung, für diejenige Zeitepoche, auf welche sich die ganze Betrachtung bezieht, also etwa von $t = 0$ bis $t = T$, folgendermassen schreiben:

$$Z = \Sigma C_n \cos\left(\frac{2\pi n t}{T} - \vartheta_n\right), \qquad (7$$

wobei die Summation über alle positiven ganzzahligen Werte von n, von 1 bis ∞, zu er-

strecken ist[1]), während die Konstanten C_n und ϑ_n von Glied zu Glied beliebig variieren können. Wir wollen T so gross wählen, dass nicht nur $\nu_0 T$, sondern auch $\sigma \nu_0 T$ durch eine grosse Zahl ausgedrückt wird. Diese Festsetzung gewährt den Vorteil, dass wir dann von dem Anfangszustand des Resonators (für $t=0$) ganz absehen können, weil derselbe sich zur Zeit t nur mit einem Glied von der Grössenordnung $e^{-\sigma \nu_0 t}$ geltend macht.

§ 3. Berechnung der Resonatorschwingungen.

Nach den gemachten Voraussetzungen ergiebt sich für irgend eine erregende Schwingung Z als allgemeine Lösung der Schwingungsgleichung (6), wie leicht zu verifizieren:

$$f(t) = \frac{3c^3}{16\pi^3 \nu_0^2} \sum \frac{C_n T}{n} \sin \gamma_n \cos\left(\frac{2\pi n t}{T} - \vartheta_n - \gamma_n\right)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$8) \qquad \operatorname{ctg} \gamma_n = \frac{\nu_0^2 - \frac{n^2}{T^2}}{\frac{n}{T} \cdot \sigma \nu_0} \cdot \pi.$$

Um γ_n eindeutig zu machen, wollen wir noch festsetzen, dass γ_n von 0 bis π wächst, wenn n von 1 bis ∞ wächst. Da σ klein ist, so weicht $\sin \gamma_n$ nur, dann merklich von Null ab, wenn $\frac{\nu_0 T}{n}$ nahezu $=1$, d. h. es tragen nur diejenigen Glieder der Fourierschen Reihe (7) merklich zur Resonanzerregung bei, deren Periode der Eigenschwingung des Resonators nahe liegt. Man kann daher häufig einfacher schreiben:

$$9) \qquad f(t) = \frac{3c^3}{16\pi^3 \nu_0^3} \sum C_n \sin \gamma_n \times \cos\left(\frac{2\pi n t}{T} - \vartheta_n - \gamma_n\right)$$

und:

$$\operatorname{ctg} \gamma_n = 2\pi \cdot \frac{\nu_0 - \frac{n}{T}}{\sigma \nu_0}.$$

§ 4. Intensität der erregenden Schwingung.

Als Intensität $\mathcal{J}$ der erregenden Schwingung Z bezeichnen wir den über ein passendes Zeitintervall erstreckten Mittelwert des Quadrats der erregenden Schwingung: Z^2. Im Falle der stationären Strahlung, den wir von jetzt an ausschliesslich betrachten wollen, darf jenes Zeitintervall beliebig gross, aber nicht beliebig klein genommen werden; denn jede Messung einer Schwingungsintensität erfordert mindestens eine gewisse Zeitdauer, um ein konstantes Resultat zu liefern. Würde man noch unter dieses Minimum herabgehen, so würde das benutzte Zeitintervall, selbst wenn es vielleicht noch eine grosse Anzahl von Resonatorschwingungen umfasste, Mittelwerte von Z^2 liefern können, die ganz beliebig und unregelmässig um den konstanten Wert $\mathcal{J}$ herumschwanken. Am einfachsten und sichersten findet man $\mathcal{J}$ offenbar durch Bildung des Mittelwertes von Z^2 für die ganze von $t=0$ bis $t=T$ reichende Epoche, auf welche die Fouriersche Reihenentwicklung basiert ist, also aus (7):

$$\mathcal{J} = \overline{Z^2} = \tfrac{1}{2} \sum C_n^2. \qquad (10$$

§ 5. Stationäre Energie des Resonators.

Fassen wir nun auch den stationären Mittelwert der Energie U_0 des schwingenden Resonators ins Auge, so ergiebt sich derselbe zunächst aus (1) und (4) durch die Überlegung, dass die Mittelwerte der elektrischen und der magnetischen Energie jedenfalls einander gleich sind, zu:

$$U_0 = K \overline{f^2} = \frac{16\pi^4 \nu_0^3}{3c^3 \sigma} \overline{f^2}$$

und durch Berücksichtigung von (9) und Bildung des Mittelwertes von $\overline{f^2}$ für den Zeitraum von $t=0$ bis $t=T$:

$$U_0 = \frac{3c^3}{32\pi^2 \sigma \nu_0^3} \sum C_n^2 \sin^2 \gamma_n \qquad (11$$

§ 6. Spektrale Zerlegung der Intensität der erregenden Schwingung.

Um den Zusammenhang zwischen der Intensität $\mathcal{J}$ der erregenden Schwingung und der Energie U_0 des mitschwingenden Resonators festzustellen, müssen wir zuvor die erstere spektral zerlegen und setzen daher:

$$\mathcal{J} = \int_0^\infty \mathfrak{J}_\nu \, d\nu. \qquad (12$$

Dabei definieren wir $\mathfrak{J}_\nu$ durch die Energie, welche ein linearer Resonator mit der Eigenschwingung ν und mit hinreichend kleiner Dämpfung unter dem Einfluss der erregenden Schwingung Z annimmt, d. h. wir setzen:

$$\mathfrak{J}_\nu = \varkappa \, U_\nu$$

wo der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ von der Schwingungszahl ν abhängen wird; also auch für $\nu = \nu_0$:

$$\mathfrak{J}_0 = \varkappa_0 \, U_0. \qquad (13$$

Der Wert von $\varkappa$ ist durch die Bedingung bestimmt, dass:

$$\mathcal{J} = \int_{\nu_0=0}^{\nu_0=\infty} \mathfrak{J}_0 \, d\nu_0 = \int_0^\infty \varkappa_0 \, U_0 \, d\nu_0.$$

[1]) Das Glied mit $n=0$ kann man hier unbeschadet der Allgemeinheit fortlassen.

Dies ergiebt durch Einsetzen der Ausdrücke von $\mathfrak{J}$ aus (10) und von U_0 aus (11):

$$\tfrac{1}{2}\,\Sigma\, C_n^2 = \frac{3\,c^3}{32\,\pi^2}\int_0^\infty d\nu_0 \left\{\frac{\varkappa_0}{\sigma\,\nu_0^3}\,\Sigma\, C_n^2 \sin^2\gamma_n\right\}.$$

Integriert man die Summe Σ Glied für Glied und setzt die einzelnen Glieder, die ja nicht voneinander abhängen, rechts und links einander gleich, so erhält man:

$$1 = \frac{3\,c^3}{16\,\pi^2}\int_0^\infty d\nu_0 \cdot \frac{\varkappa_0 \sin^2\gamma_n}{\sigma\,\nu_0^3}.$$

Unter dem Integralzeichen kommen nach (8), da σ klein ist, nur diejenigen Werte von ν_0 merklich in Betracht, welche nahe gleich $\frac{n}{T} = \nu$ sind. Daher reduziert sich die Gleichung auf:

$$1 = \frac{3\,c^3}{16\,\pi^2}\cdot\frac{\varkappa}{\sigma\,\nu^3}\cdot\int_0^\infty \frac{d\nu_0}{1 + \frac{4\,\pi^2(\nu_0-\nu)^2}{\sigma^2\,\nu^2}}$$

und da das Integral den Wert $\frac{\sigma\,\nu}{2}$ besitzt, so folgt:

$$\varkappa = \frac{32\,\pi^2\,\nu^2}{3\,c^3}$$

und nach (13):

$$14)\qquad \mathfrak{J}_0 = \frac{32\,\pi^2\,\nu_0^2}{3\,c^3}\,U_0.$$

§ 7. Stationäre Energiestrahlung im freien Felde.

Zwischen zwei Flächenelementen $d\sigma$ und $d\sigma'$, welche rechtwinklig zu ihrer Verbindungsstrecke r gelegen sind, strahlt in der Zeit dt nach jeder Seite die Energie:

$$dt\cdot\frac{d\sigma\,d\sigma'}{r^2}\cdot K,$$

wobei die Konstante K[1]), die Intensität der stationären Energiestrahlung, von Zeit, Ort und Richtung unabhängig ist. Da die Gesamtstrahlung sich aus lauter monochromatischen Strahlen zusammensetzt, so ist:

$$15)\qquad K = 2\int_0^\infty \mathfrak{K}_\nu\, d\nu,$$

wenn $\mathfrak{K}_\nu$ die Intensität eines monochromatischen, in einer beliebigen durch seine Richtung gelegten Ebene polarisierten Strahles bedeutet.

Die räumliche Dichtigkeit u der Energiestrahlung ergiebt sich durch eine bekannte geometrische Überlegung zu:

$$u = \frac{4\pi\,K}{c}. \qquad 16)$$

Andererseits setzt sich die räumliche Dichtigkeit der elektromagnetischen Energie im Vakuum in irgend einem Zeitpunkt aus der elektrischen und der magnetischen Feldintensität folgendermassen zusammen:

$$\frac{1}{8\pi}(X^2 + Y^2 + Z^2 + L^2 + M^2 + N^2).$$

Da nun bei der stationären Strahlung jedenfalls die Mittelwerte:

$$\overline{X^2} = \overline{Y^2} = \overline{Z^2} = \overline{L^2} = \overline{M^2} = \overline{N^2},$$

so ist die mittlere Energiedichte:

$$u = \frac{3}{4\pi}\,\overline{Z^2}$$

und nach (10)

$$u = \frac{3}{4\pi}\,\mathfrak{J}.$$

Dies ergiebt mit (16) kombiniert:

$$K = \frac{3\,c}{16\,\pi^2}\,\mathfrak{J}$$

und durch spektrale Zerlegung von K und $\mathfrak{J}$ nach (15) und (12):

$$\mathfrak{K}_\nu = \frac{3\,c}{32\,\pi^2}\,\mathfrak{J}_\nu \qquad (17$$

woraus endlich mittelst (14) der gesuchte Zusammenhang zwischen der Energie des Resonators und der Strahlungsintensität hervorgeht, dessen Ableitung das Hauptresultat dieser Rechnungen bildet:

$$U_0 = \frac{c^2}{\nu_0^2}\,\mathfrak{K}_0. \qquad (18$$

§ 8. Beliebiges diathermanes Medium.

Zum Schlusse mögen die obigen Betrachtungen noch auf den Fall eines beliebigen diathermanen Mediums mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit q erweitert werden. Es giebt zwar höchstwahrscheinlich gar kein vom Vakuum verschiedenes Medium, welches für alle Strahlenarten diatherman ist, indes hat die vorzunehmende Verallgemeinerung doch insofern praktische Bedeutung, als es sich thatsächlich meistens nur um die Strahlung in einem beschränkten Spektralbezirk handelt; und in diesem Falle ist die Annahme eines für diesen Bezirk vollkommen diathermanen, vom Vakuum verschiedenen Mediums wohl gerechtfertigt.

Die Dielektrizitätskonstante des Mediums setzen wir $= k$, die magnetische Permeabilität nehmen wir $= 1$ an. Verstehen wir dann unter $f(t)$ wieder das elektrostatisch gemessene Moment des zur Zeit t vom Resonator gebildeten Dipols und behalten auch den Ausdruck (1) für die Energie des Resonators bei, so ergiebt sich

1) Nicht zu verwechseln mit der gleichbezeichneten Konstante K in Gleichung (1) und (4).

aus den Maxwellschen Feldgleichungen und dem Poyntingschen Satz der Energieströmung für die in der Zeit einer Schwingung ausgestrahlte Energie statt (3) der Wert:

$$\frac{32\,\pi^4\,r_0^3\,U_0}{3\,q^3\,k\,K}$$

und daraus statt (4) das logarithmische Dekrement:

$$\sigma = \frac{16\,\pi^4\,r_0^3}{3\,q^3\,k\,K}.$$

Da andererseits der Ausdruck (5) für die absorbierte Energie derselbe bleibt, so geht die Schwingungsgleichung (6) des Resonators über in:

$$\frac{d^2 f}{dt^2} + 2\,\sigma\,r_0\,\frac{df}{dt} + 4\,\pi^2\,r_0^2\,f = \frac{3\,q^3\,\sigma\,k}{4\,\pi^2\,r_0}\cdot Z.$$

Rechnen wir nun ganz in derselben Weise weiter wie oben, so verallgemeinern sich die Gleichungen (14) und (17) zu:

$$\mathfrak{I}_0 = \frac{32\,\pi^2\,r_0^2}{3\,q^3\,k}\,U_0$$

und:

$$\mathfrak{R} = \frac{3\,q\,k}{32\,\pi^2}\,\mathfrak{I},$$

so dass als Schlussresultat die Beziehung erscheint:

$$U_0 = \frac{q^2}{r_0^2}\,\mathfrak{R}_0,$$

welche die Verallgemeinerung der Gleichung (18) darstellt.

(Eingegangen 25. Mai 1901.)

Die Natur der Sonnenkorona.

Von R. W. Wood.[1])

Übersicht über eine Reihe von Versuchen, welche zur Aufklärung der noch nicht völlig erforschten Verhältnisse in der Sonnenkorona dienen können.

Lässt man Sonnenlicht von einem grossen Hohlspiegel auf eine Flamme fallen, so werden die Kohlenteilchen teilweise eigenes Licht, teilweise zerstreutes Sonnenlicht aussenden. Die entstehenden Spektra wurden für verschiedenartige Flammen untersucht. Es konnten so Fraunhofersche Linien von Violett bis in das Gelb erhalten werden, nicht aber solche grösserer Wellenlänge. Man kann daraus schliessen, dass die Teilchen zu klein sind, um Wellen von grösserer Länge zu zerstreuen bezw. zu beugen. Hieraus lässt sich eine befriedigende Erklärung für die Thatsache ableiten, dass in dem Spektrum der Sonnenkorona Wärmestrahlen nicht auftreten. Es bedarf eben nur der Annahme, dass die Teilchen zu klein sind, um Wärmewellen zu beugen.

Ausserdem wurde das Verhältnis des emittierten Lichtes zum reflektierten oder zerstreuten Lichte in dem Falle bestimmt, dass Körper durch intensive Sonnenstrahlung zur Weissglut gebracht wurden. Es ergab sich hierbei, dass das letztere das erstere bedeutend übertrifft, es stimmt dies überein mit der Thatsache, dass im Spektrum der Sonnenkorona die Fraunhoferschen Linien ganz fehlen oder doch wenigstens sehr schwach auftreten. Nach der Meinung des Verfassers wird das Fehlen der dunklen Linien eher bedingt durch die Änderung der Wellenlänge infolge der Bewegung im Visionsradius als durch das „Überfluten" von Licht, das seinen Ursprung in der hohen Temperatur hat und das kontinuierliche Spektrum liefert.

Einer von dem Verfasser ausgesprochenen Vermutung folgend, wurden erfolgreiche Versuche angestellt, welche bezweckten, die Fraunhoferschen Linien im Spektrum der Korona hervorzubringen. Stellt man vor dem Spalte des Spektralapparates ein Nicolsches Prisma geeignet auf, so muss die Intensität des emittierten Lichtes auf die Hälfte zurückgehen, während das zerstreute Sonnenlicht, da es ja polarisiert ist, nicht wesentlich geschwächt wird. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass Flammen unter verschiedenen Bedingungen von der Sonnenstrahlung beleuchtet wurden.

Zum Schlusse wird die künstliche Erzeugung einer totalen Sonnenfinsternis beschrieben, welche sich sehr geeignet erwies für vorläufige Versuche mit Polarisationsapparaten, welche zur Benutzung bei der Beobachtung einer Sonnenfinsternis bestimmt sind, mit Bezug darauf, dass ja das Licht der Korona radial polarisiert ist. Die diesbezüglichen Versuche lassen sich ausserdem zu Demonstrationen über die Farbe des Himmels anwenden.

(Aus dem Englischen übersetzt von Carl Forch.)

(Eingegangen 15. April 1901.)

1) Ausführlich in Astrophys. Journ. **13**, 68, 1901.

Die Erzeugung eines Linienspektrums durch anomale Dispersion und die Anwendung hiervon auf das „flash-Spektrum".

Von R. W. Wood.[1])

W. H. Julius hat kürzlich in den Proceedings of the Royal Academy of sciences Amsterdam[2]) die geistreiche Vermutung ausgesprochen, dass das „flash-Spektrum" (Aufleuchten der umkehrenden oder emittierenden Gasschicht am

1) Ausführlich in Astrophys. Journ. **13**, 63—68, 1901.
2) Siehe diese Zeitschrift **2**, 348—353 und 357—360, 1901.

Sonnenrand), welches im Augenblick der Totalität einer Sonnenfinsternis auftritt, von dem Licht der Photosphäre herrühre, welches von den in der Sonnenatmosphäre enthaltenen Metalldämpfen anomal gebrochen wird, oder mit anderen Worten: dieses Spektrum habe seinen Ursprung nicht in der umkehrenden Schicht, sondern in der Photosphäre. Der Verfasser zeigt, dass das Licht, welches derart gebrochen wird, Wellenlängen haben muss, die im allgemeinen mit der Wellenlänge jener Strahlen übereinstimmen, welche die Metalldämpfe selbst auszustrahlen befähigt sind.

Es ist nun möglich, thatsächlich ein derartiges Spektrum durch eine Versuchsanordnung zu erhalten, welche sich möglichst eng den auf der Sonnenoberfläche herrschenden Verhältnissen anpasst, d. h. man kann von einer Lichtquelle, welche sonst nur ein kontinuierliches Spektrum aussenden kann, mit Hilfe der anomalen Brechung in selbst leuchtenden Metalldämpfen ein helles Linienspektrum erzeugen; es ist hierbei Voraussetzung, dass eine Atmosphäre von Metalldämpfen verwendet wird, in welcher sich der Brechungsexponent in nahe liegenden Schichten rasch ändert. Um dies zu erreichen benutzte ich einen mit metallischem Natrium beschickten Bunsenbrenner, dessen Flamme gegen die Unterfläche einer Gipsplatte schlug. Dieselbe war mithin von einer nicht homogenen Schicht Natriumdampfes umspült. Ein kleiner Fleck der Gipsplatte an dem einen Ende der Flamme war grell beleuchtet von einem durch einen grossen Spiegel reflektierten Sonnenstrahl. Dieser Fleck, welcher Licht nach allen Seiten hin ausstrahlt, stellte gleichsam die Photosphäre der Sonne dar. (Fig. 1.) Ein

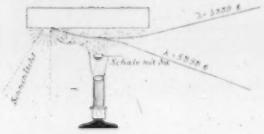

Fig. 1.

Fernrohr, vor dessen Objektiv ein geradsichtiger Prismensatz angebracht war, wurde gegen den hellen Fleck gerichtet und so gedreht, dass der leuchtende Fleck als schmaler Streifen in demselben erschien. Dann traten die Fraunhoferschen Linien im Spektrum auf. Man kann so jenen Augenblick einer Sonnenfinsternis nachahmen, in welchem nur noch ein schmaler sichelförmiger Rand der Sonne sichtbar ist. (Das Bild der Natriumflamme lagert sich natürlicherweise über das Spektrum.) Verschiebt man das Spektroskop, bis es sich in der Ebene der leuchtenden Platte befindet, und bringt man frisches Natrium in die Flamme, so verschwindet plötzlich das Sonnenspektrum und zwei schmale, helle, gelbe Linien leuchten auf, fast genau an der Stelle der Natriumlinie, wie aus Fig. 2 her-

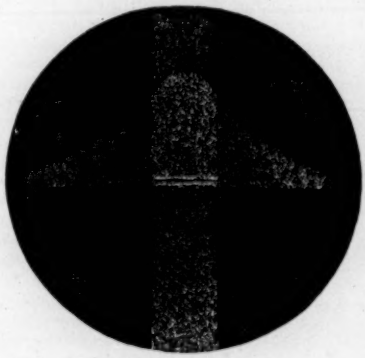

Fig. 2.

vorgeht, wo sich das umgekehrte Bild der Natriumflamme über das kontinuierliche Spektrum legt. Schaltet man durch einen Schirm das Sonnenlicht aus, so verschwinden die Linien sofort. Die hellen Linien waren gegenüber den dunklen Linien nach der Seite der brechbareren Strahlen verschoben, woraus sich ergiebt, dass für das anomal gebrochene Licht der Brechungsexponent des Metalldampfes kleiner als Eins ist. Die Versuchsanordnung wurde alsdann derartig abgeändert, dass an Stelle des von dem Sonnenlicht beleuchteten Fleckes ein horizontaler Spalt benutzt wurde, auf welchen Licht einer Bogenlampe fiel. Durch passend angeordnete Schirme war es möglich, die dunklen Linien entweder nach der Seite des roten oder blauen Endes des Spektrums hin zum Aufleuchten zu bringen. Es gelingt so in der von Julius vermuteten Weise mit Hilfe der anomalen Dispersion künstliche Protuberanzen zu erzeugen. Ein fast nicht leuchtender Strahl von Natriumdampf wird in dem Fernrohre, welches mit einem Prismensatz versehen ist, zur scharf begrenzten und grell leuchtenden gelben Flamme, ein ähnliches Bild darbietend wie ein Strom erwärmter Luft in Töplers Schlierenapparat.

Dieselben Erscheinungen konnten mit Kalium und Thallium erhalten werden, während Versuche mit anderen Metallen bis jetzt zu keinem Resultate führten.

(Aus dem Englischen übersetzt von Carl Forch.)

(Eingegangen 15. April 1901.)

ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie.

Von Karl Schaum.

Wenn wir der wissenschaftlichen Photographie die doppelte Aufgabe zuerteilen, einmal die physiko-chemischen Grundlagen der photographischen Vorgänge aufzuklären, und andererseits die photographischen Hilfsmittel und Methoden zu vervollkommnen, so lässt sich nicht verkennen, dass die Errungenschaften auf dem letzteren Gebiete diejenigen auf dem ersteren erheblich übertreffen. Denn während wir über Hilfsmittel von ausserordentlicher Leistungsfähigkeit und über Methoden von ausgezeichneter Exaktheit verfügen, welche die Photographie zu einem unentbehrlichen und geachteten Hilfsmittel in fast allen Zweigen menschlicher Forschung erhoben haben, herrschen über die den photographischen Verfahren zu Grunde liegenden physikalisch-chemischen Vorgänge noch mancherlei Unklarheiten und Meinungsverschiedenheiten. Zwar hat es zu keiner Zeit an eifriger Erforschung dieses Gebietes gefehlt; doch sind allgemeinere Gesichtspunkte erst in den letzten Jahren gewonnen worden, als man anfing, die Lehren der physikalischen Chemie, wie besonders das Massenwirkungsgesetz und die Grundlagen der Elektrochemie auf die photographischen Prozesse anzuwenden.

Eine wertvolle Unterstützung hatte die photographische Forschung durch die Gründung des Archivs für wissenschaftliche Photographie[1]) erhalten, welches den bisher in zahllosen Fachzeitschriften zersplitterten Forschungsergebnissen eine willkommene Sammelstätte bot, durch ein sorgfältig bearbeitetes und übersichtlich angeordnetes vielseitiges Repertorium den Überblick über das Gebiet der wissenschaftlichen Photographie und die angrenzenden Fächer wesentlich erleichterte und bereits zu mancher wichtigen Untersuchung angeregt hat, die sonst das Licht der Welt vielleicht noch nicht so bald erblickt hätte. Nachdem nun vor kurzem das Archiv leider aufgehört hat zu erscheinen, ist der wissenschaftlichen Photographie in der Physikalischen Zeitschrift von den Herausgebern in liebenswürdigster Weise eine Heimstätte dargeboten worden, so dass jenes wichtige Forschungsgebiet auch fernerhin eine förderliche Sammelstelle für Originalmitteilungen und Referate besitzt.

Im folgenden soll versucht werden, zunächst die wichtigsten neueren Fortschritte auf dem Gebiet der photographischen Physikochemie zusammenzufassen.

1) Herausgegeben von Dr. E. Englisch-Stuttgart. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Untersuchungen an bindemittelfreien photographischen Schichten.

Die Wirkung des Lichtes auf Silbersalze ist von Scholl[1]) und von Luther[2]) an Schichten, welche durch Jodierung von Silberspiegeln, resp. durch langsame Sedimentation von Chlor- und Bromsilber auf Mattglas erhalten waren, eingehend untersucht worden. Luther hat den Beweis erbracht, dass die Wirkung des Lichtes auf Chlor- und Bromsilber zu den umkehrbaren photochemischen Prozessen gehört, bei denen das Licht den vorhandenen chemischen Spannkräften entgegenwirkt, also Arbeit leistet. Im Dunkeln muss demnach die durch das Licht erzeugte Änderung wieder zurückgehen. Es entspricht demnach bei genügend langer Einwirkung jeder Belichtungsintensität ein wohldefinierter von beiden Seiten zu erreichender Gleichgewichtszustand mit bestimmtem Halogenpotential.[3]) Nach Luthers Versuchen ist es ferner sehr wahrscheinlich, dass das latente entwickelbare, sowie das nach langer Belichtung sichtbare Bild bei bindemittelfreien Schichten aus Subhaloid von der Zusammensetzung $Ag_2 X$ (oder $Ag_4 X_2$) besteht. Die Herstellung dieser Verbindungen scheint auch gelungen zu sein[4]) und wird die durch Luther erfolgte Festlegung der Halogenpotentiale derselben sowie auch der normalen Haloide sich für die wissenschaftliche Bearbeitung des Entwickelungsvorganges u. s. w. von Wert erweisen. Von anderen Ansichten über die Natur der durch Licht gefärbten Silberhaloide seien erwähnt die Vermutung von Lorenz[5]), dass es sich um feste Lösungen von Silber in Halogensilber handele, sowie die Auffassung von Lüppo-Cramer[6]), dass die Färbung nur auf einer Physikalischen Änderung der Silbersalze beruhe. Über die durch Licht gefärbten Silberhaloide sind also die nämlichen Ansichten ausgesprochen worden, wie über die durch Kathodenstrahlen (oder Metalldämpfe) gefärbten Alkalihaloide.

1) Wied. Ann. **68**, 163, 1899; Archiv f. wiss. Phot. 1, 249, 1899.
2) Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 628, 1900; Archiv für wiss. Phot. **2**, 35, 59, 1900; vgl. diese Zeitschr. **1**, 343, 1900.
3) Von diesem Gesichtspunkt aus sind auch die Beobachtungen von Cordier von Löwenhaupt zu betrachten; Eders Jahrbuch 1900, 253; Monatshefte f. Chemie **21**, 184 und 665, 1899.
4) Vgl. auch O. Vogel, Phot. Mitt. **36**, 334, 1899; Archiv f. wiss. Phot. **2**, 23, 1900.
5) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 280, 1900.
6) Phot. Corr. 1901, S. 25.

Beim Jodsilber ist die Bildung eines Subjodides noch nicht nachgewiesen, aber immerhin wahrscheinlich. Jedenfalls verläuft aber bei der Belichtung neben dieser Reduktion ein anderer eigentümlicher Vorgang: Jodsilberschichten trüben sich nämlich bei kräftiger Belichtung, und zwar nach Scholls Versuchen schneller in einer Sauerstoff- oder Jodatmosphäre, als in anderen Medien. Eine Jodabspaltung kann demnach der Trübung nicht zu Grunde liegen, vielmehr handelt es sich nach Scholl um einen mechanischen Auflockerungsprozess, welcher durch Sauerstoff resp. Jod katalytisch beschleunigt wird. Ähnliche Auflockerungs- und Zerstäubungsprozesse im Lichte sind bekanntlich auch bei einzelnen anderen Verbindungen beobachtet worden.[1])

Untersuchungen an bindemittelhaltigen photographischen Schichten.

Die Herstellung bindemittelhaltiger Schichten geschieht bekanntlich durch Fällen des halogensalzhaltigen Mediums mittels Silbernitratlösung. Gelatineemulsionen werden nach dem Fällen und Auswaschen dem sogenannten Reifungsprozess unterworfen, welcher in der Kälte ziemlich langsam, schneller dagegen, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, in der Wärme verläuft. Die Frage, welche Umstände die im Vergleich zu ungereiften und anderen photographischen Schichten (ausserordentliche Lichtempfindlichkeit gereifter Gelatineemulsionen) bedingen, ist noch nicht einwandsfrei beantwortet. Folgende Umstände und Vorgänge sind zur Erklärung herangezogen worden.[2])

1. Während des Reifungsvorganges findet eine erhebliche Kornvergrösserung des zunächst sehr fein verteilten amorphen Bromsilbers statt, weil die schwerer löslichen grösseren Partikel auf Kosten der kleineren wachsen. Die mit der Kornvergrösserung verbundene beträchtliche Erhöhung der Lichtabsorption muss eine entsprechende Steigerung der Lichtempfindlichkeit zur Folge haben; dass dieser Umstand jedoch nicht allein die hohe Empfindlichkeit bedingt, geht aus der geringen Lichtempfindlichkeit anderer stark absorbierender, z. B. bindemittelfreier, Schichten hervor.

2. Die Gelatine ist befähigt, als chemischer Sensibilisator zu wirken, indem sie sich mit dem beim Belichten freiwerdenden Halogen verbindet und so dessen Potential verringert. Aus diesen Betrachtungen folgt die Möglichkeit verschiedener Empfindlichkeit bei gleicher Korngrösse, aber verschiedenem Bindemittel, und umgekehrt bei verschiedener Korngrösse und gleichem Bindemittel.

3. Während des Reifungsvorganges (ebenso noch in der fertigen Schicht) kann eine — wenn auch nur ganz geringe — Reduktion des Bromsilbers durch Gelatine erfolgen, deren Endprodukt die später durch Belichtung eintretende Reduktion verstärken muss.[1]) Da auch andere Silbersalze, z. B. Silbernitrat, durch Gelatine zu (kolloidalem) Silber reduziert werden, und bei Bromsilberemulsionen leicht ein „Überreifen" eintritt, welches sich durch Schleierbildung beim Entwickeln anzeigt, hat die Annahme einer geringen Reduktionswirkung viel Wahrscheinlichkeit; allerdings spricht die Beobachtung dagegen, dass gelatinereiche Emulsionen langsamer reifen, als gelatinearme; auch scheint nach meinen Versuchen die Empfindlichkeit einer Platte durch Behandeln mit saurer Ammoniumpersulfatlösung nicht wesentlich beeinträchtigt zu werden, während die durch Erwärmen auf 80° leicht zu erzielende Überreifung rasch zerstört wird.

Sehr schwer zu erklären ist die Angabe von Lobry de Bruyn[2]), dass Bromsilberkieselgallerte empfindlicher sein soll, als gereifte Gelatineemulsion; denn bei Kieselsäure als Bindemittel fehlt die Möglichkeit chemischer Sensibilisierung ebenso wie diejenige chemischer Reifung.

Die übliche Annahme[3]) verschieden empfindlicher Modifikationen des Bromsilbers in den einzelnen photographischen Schichten, sowie in den verschiedenen Reifungsstadien ist nicht haltbar, da es sich immer um amorphes Bromsilber handelt. Dasselbe könnte höchstens fremde Substanzen in verschiedenem Masse gelöst enthalten; jedenfalls muss man aber beachten, dass der freiwillig verlaufende Reifungsprozess zur Bildung weniger empfindlicher Modifikationen führen müsste, wie auch mit der Kornvergrösserung überhaupt an und für sich eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit verknüpft ist, welche aber durch die Erhöhung der Lichtabsorption u. s. w. überkompensiert wird.

Die Lichtdurchlässigkeit der gereiften Schicht ist von Gaedicke[4]) untersucht worden; er fand die Transparenz (d. h. das Verhältnis der durchgelassenen Lichtmenge zur auffallenden) gleich $^5/_{18}$ für die Schicht eines Films. Etwas andere Zahlen fand Abney[5]), welcher gleichzeitig die spektrale Durchlässigkeit untersuchte und dieselbe für blau am grössten, für grün am geringsten fand. Beide

1) Vgl. Eder, Handbuch d. Phot. 1. (2), 156 f., 1891.
2) Vgl. dazu die betreffenden Kapitel in Eders Handbuch, sowie die neueren Arbeiten von Abegg, Luther u. a.

1) Abegg, Archiv f. wiss. Phot. 1, 15, 114, 1899; Luther, Chemische Vorgänge in der Photographie, S. 58 ff., 1899. Halle a. S. (W. Knapp.)
2) Rec. d. trav. chim. d. P.-B. et d. l. Belg. 19, 236, 1900.
3) Vgl. z. B. Lüppo-Cramer, Phot. Corr. 1901, S. 11.
4) Eders Jahrbuch 1900, S. 5.
5) Eders Jahrbuch 1900, S. 302.

Forscher geben sachgemäss an, dass die Empfindlichkeit abhängig ist von Schichtdicke, Korngrösse und Verhältnis der Menge des Bromsilbers zur Gelatine.

Die Natur des latenten Bildes bei bindemittelhaltigen Schichten ist in der letzten Zeit der Gegenstand einer äusserst lebhaften Diskussion gewesen; vornehmlich sind folgende drei Theorien verteidigt worden:

1. Die Subhaloidtheorie, welche vor Jahren von Eder[1]) aufgestellt worden ist, und eine Reduktion des Bromsilbers durch das Licht zu Subbromid, also für bindemittelhaltige Schichten dieselbe latente Bildsubstanz annimmt, die Luther neuerdings für bindemittelfreie Schichten nachgewiesen hat.

2. Die Silberkeimtheorie von Abegg[2]), welche vor der Mitteilung der Lutherschen Versuche an Stelle der damals sehr hypothetischen Subhaloidtheorie vorgeschlagen wurde und wegen der leichten Reduzierbarkeit von Silbersalzen zu Silber durch organische Substanzen wahrscheinlich erschien.

3. Die Struktur theorie, besonders von Bredig[3]), Englisch[4]) und Lüppo-Cramer[5]) vertreten, welche nur eine physikalische Änderung des Bromsilbers annimmt. Die Natur der „physikalischen Änderung" muss aber näher definiert werden, will man nicht Worte setzen, wo die Begriffe fehlen; und zwar ist zu beachten, dass das Licht einen mit Zunahme der freien Energie verknüpften umkehrbaren Vorgang herbeiführen muss, damit ein reaktionsfähigeres Bromsilber resultiert. Als solche kämen nur in Betracht: 1. eine Zerstäubung, welche von Bredig und von Englisch diskutiert worden ist, 2. eine Aufspeicherung von Lichtenergie im Bromsilber, analog derjenigen in den Leuchtfarben; da jedoch bei den Silberhaloiden weder Phosphoreszenz noch Thermolumineszenz beobachtet worden ist, hat letztere Annahme kaum Wahrscheinlichkeit.

Ein Entscheid zwischen den drei Theorien ist wegen der selbst bei langer Belichtung äusserst geringen Menge des veränderten Bromsilbers sehr schwierig. Gegen die Strukturtheorie sprechen meines Erachtens die Zerstörbarkeit des latenten Bildes durch Salpetersäure, sowie die Möglichkeit der Bildentwickelung mit silbersalzhaltigem Entwickler nach primärer Fixierung; die Annahme, dass durch Belichten zerstäubtes (oder dergl.) Bromsilber in Salpetersäure löslich sei und mit Thiosulfat anders reagiere, als unbelichtetes, hat aus chemischen Gründen keine Wahrscheinlichkeit. Gegen die Silberkeimtheorie spricht der Umstand, dass das latente Bild nur sehr langsam durch Salpetersäure zerstört wird; wenn auch ein Teil Silber ist, so besteht ein anderer sicher aus widerstandsfähigerem Material; die Silberkeimtheorie in ihrer strengen Fassung muss also aufgegeben werden; ihre Aufstellung ist aber insofern von Nutzen gewesen, als sie zu einer lebhaften Diskussion und zu zahlreichen wichtigen Versuchen angeregt hat. Am einfachsten scheint daher die Annahme, dass die latente Bildsubstanz wenigstens zum grossen Teil aus Subhaloid besteht.

(Schluss folgt.)

1) Eders Handbuch **2**, 29, 1897; vgl. Jahrbuch 1900, S. 80.
2) Archiv f. wiss. Phot. **1**, 15, 268, 1899.
3) Eders Jahrbuch 1899, S. 363; Archiv f. wiss. Phot. **1**, 40, 1899.
4) Archiv f. wiss. Phot. **1**, 282, 1899; **2**, 233, 1900; Litteraturzusammenstellung siehe Archiv f. wiss. Phot. **2**, 9, 1900; ferner **2**, 52 ff., 1900.
5) Phot. Corr. 1901, S. 1.

REFERATE.

Elektrochemie.

Besorgt von Privatdozent Dr. **A. Coehn.**

Bericht über die VIII. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Freiburg i. B. vom 17.—20. April 1901.

Nachdem sich die Mehrzahl der Teilnehmer am Abend des 17. April im Saale des Kaufhauses zu einem gemütlichen Begrüssungsfeste vereinigt hatte, wurden die Verhandlungen der Gesellschaft am Morgen des 18. April durch ihren Präsidenten van't Hoff (Berlin) im Hörsaale des physiologisch-chem. Institutes eröffnet; dabei wurde des im letzten Monate verschiedenen Forschers Raoult ehrend gedacht. Nach der üblichen Begrüssung von seiten der Ortsbehörde ergriff Geh.-Rath W. Ostwald (Leipzig das Wort zu einer Gedächtnisrede an Bunsen, in welcher er dessen wichtigste Arbeiten anführte, deren Bedeutung er scharf charakterisierte. Im Schlusse seiner Rede betonte er es nachdrücklich, dass Bunsens Arbeiten mit einer einzigen Ausnahme (über die Kakodyloxyde) Gebiete der physikalischen Chemie zum Gegenstande hatten; und da es, wie er weiter auseinandersetzte, von Vorteil sei, Zweck und Ziel der Gesellschaft zu erweitern, der gesamten physikalischen Chemie Raum zu geben, stellte er den Antrag, sie solle sich unter dem neuen Namen „Deutsche Bunsen-Gesellschaft" konstituieren. — Vorsitzender van't Hoff macht die Mitteilung, dass über diesen Antrag in einer

ausserordentlichen Versammlung, welche zur Zeit des Naturforscher-Kongresses in Hamburg tagen soll, ein Beschluss gefasst werden wird. Sodann führt

R. Abegg (Breslau) eine neue Methode zur Bestimmung der Ionenbeweglichkeiten vor, welche eine Vereinfachung des Arbeitens und der Apparatur bei grosser Genauigkeit bezweckt. Schichtet man nämlich zwei Elektrolyten, welche ein gemeinsames Ion besitzen, etwa KCl und $LiCl$, übereinander, und sendet den elektrischen Strom durch dieselben, so wird eine Verschiebung der Grenze infolge der verschiedenen Beweglichkeit der K- und Li-Ionen resultieren. Zur Messung wird die Anordnung derartig getroffen, dass die spezifisch schwerere Lösung den unteren Teil eines U-förmigen Gefässes einnimmt, während die andere die Schenkel erfüllt. Die refraktometrische Ablesung der Grenzen ergiebt das Verhältnis $\frac{u}{v}$, woraus durch Rechnung $\frac{u}{u+v}$ leicht zu ermitteln ist. Vortr. führt Zahlen an, welche nach dieser Methode gewonnen wurden, deren Abweichungen selten $^1/_2$ Prozent betragen, und bemerkt, dass wir hierin einen Beweis dafür zu sehen hätten, dass die Grenze wirklich von den äussersten Ionen gebildet wird.

G. Bredig (Leipzig) stellt die Thatsache fest, dass H_2O_2 eine Säure sei, eine Ansicht, die zwar immer wieder aufgetaucht war, für die aber ein exakter Beweis noch ausstand, der nun auf folgende Weise erbracht wird:

$^1/_1$ normale $NaOH$-Lösung erfuhr durch Zusatz von H_2O_2 keine Siedepunktsänderung, während eine solche bei Anwendung von reinem Wasser zu beobachten war; dies deutet darauf hin, dass H_2O_2 mit Alkalien in wässeriger Lösung Salze bildet und wird durch die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat bestätigt, die ja der Konzentration an OH-Ionen proportional ist. Die Verseifung wurde durch $NaOH$-Lösung in 18 Minuten erreicht und nahm beim Versetzen einer gleichen Lösung mit H_2O_2 unter sonst gleichen Bedingungen 118 Minuten in Anspruch. Aus der Verminderung der Leitfähigkeit von $LiOH$, $NaOH$, KOH, $RbOH$ $AsOH$, ergab sich für die Ionenbeweglichkeit des betreffenden H_2O_2 Ions die Zahl 45 als Mittel (die Zahlen schwanken zwischen 44 und 46). Dass H_2O_2 in alkalischer Lösung wirklich als Anion fungiert, wird durch eine Elektrolyse von besonderer Anordnung unzweideutig festgestellt.

Koelichen (Clausthal) berichtet über eine von ihm beobachtete sonderbare periodische Stromschwankung, welche bei der Elektrolyse von Sulfiden in Schwefelammonium zwischen Platinelektroden dadurch hervorgerufen wird, dass sich zeitweise Schwefel in weissen Wolken abscheidet und die Elektrode beschlägt, dann wieder unter Bildung von Polysulfiden löst u. s. f. Ein Registrierapparat gestattet es, die Stromschwankung graphisch festzuhalten.

F. Winkler (Darmstadt): Ueber Perchlorate. Die Bildung von $NaClO_4$ steigt mit der Stromstärke und nimmt mit der Temperatur ab.

Klingelfuss (Basel) demonstriert einen neuen Funkeninduktor von grossen Dimensionen. Der primären Spule ist eine beliebig veränderliche Kapazität parallel geschaltet, der Draht in Rollen erst übereinander, dann nebeneinander gewickelt. Aus der Formel $A = \frac{I \cdot 10^6}{\pi \rho K'}$ worin I die Intensität, K die Kapazität, A die Spannung bedeutet, ergiebt sich, dass man bei gleichgehaltener Kapazität die Funkenlänge durch Erhöhung der Stromintensität steigern kann, durch Erhöhung der Kapazität aber nur bei gleichzeitiger Erhöhung der Stromintensität Funkenlänge und -Stärke erhöhen kann. Der demonstrierte Apparat war von 1 m Schlagweite.

Elbs (Giessen) berichtet über die elektrolytische Reduktion von Ketonen. Bei Anwendung von Bleielektroden lassen sich sämtliche Ketone reduzieren (*Pt*-, *Cu*-, *Zn*-Elektroden führen zu keinem Resultate), während es auf rein chemischen Wege (Reduktion mit *Zn*-Staub und Eisessig) nur gelang, rein aromatische Ketone leicht zu reduzieren, gemischte Ketone auf diesem Wege schwer, aliphatische gar nicht in Reaktion gebracht wurden. Man erhält im allgemeinen ein Gemisch von Pinakonen, doch gelang es, eine gute präparative Methode zur Darstellung von β-Pinakolin auszuarbeiten.

Riesenfeld (Göttingen) verfolgt die Verhältnisse, welche sich bieten, wenn ein Ion von einem Lösungsmittel in ein anderes geht. Es zeigt sich, dass hierbei die Geschwindigkeit der Ueberführung geändert wird, der zufolge an den Grenzflächen Konzentrationsänderungen auftreten. So resultiert an der Eintrittsstelle eine Vermehrung, an der Austrittsstelle eine Verminderung der Konzentration (oder vice versa) wie es für farbige Ionen demonstriert wird. Die rechnerische Verfolgung des Vorganges ist im Auszuge nicht wiederzugeben.

Crotogino (Clausthal) berichtet über die Elektrolyse von Amiden mit Quecksilberkathode in Form eines Quecksilberstrahles. Es bildet sich erst das betreffende Ammoniumamalgam, welches vom Hg mitgenommen und durch Säuren rückwärts zerlegt wird; so gelingt es, Dimethylaminsalze über das Amalgam in Monomethylamin überzuführen; höher substituierte und kompliziertere Amide liefern kein Amalgam.

E. Cohen (Amsterdam) bestimmt die theoretische Lösungswärme, indem er zwei Zellen, deren eine mit einer gesättigten Lösung etwa von Thalliumsulfat, deren andere mit einer äusserst verdünnten Lösung des gleichen Salzes beschickt ist, gegeneinander schaltet. Aus der

Helmholtzschen Gleichung $Ec = \frac{Ec}{ne_0} + T\frac{de}{dt}$, worin $\frac{Ec}{ne_0} = -Lf + W$, die Summe der theoretischen negativen und der gewöhnlichen Lösungswärme bedeutet, ergiebt sich dann $-Lf = Ec - T\frac{de}{dt} - W$, in welchem auf der rechten Seite der Gleichung alles bekannt ist. Polarisation erschwert die Messung. In der Diskussion wendet Nernst ein, die Methode könnte nur dann zu richtigen Werten führen, wenn die konzentrierte Lösung durch Anwesenheit festen Salzes als konstant erachtet werden kann.

Le Blanc (Karlsruhe) theilt Beobachtungen mit, die er an Diaphragmen gesammelt hat und zeigt neue Diaphragmen, deren Masse die Zusammensetzung 75 Proz. SiO_2, 23 Proz. Al_2O_3 etwa 2 Proz. Alkali hat, sich aber durch Feinporigkeit und Stromdurchlässigkeit auszeichnet. Der Spannungsverlust, der bisher mindestens 0.40 Volt (bei einer Stromdichte von 300 in 10 Proz. SiH_2O_4) betrug, kann mittels der neuen Membran auf 0,17 Volt herabgesetzt werden. Aus den gefundenen Daten ergiebt es sich, dass zwischen der Durchlässigkeit (für die gelösten Salze) und dem elektrischen Widerstande eines Diaphragmas keine Parallellität besteht, ferner dass bei gleicher Querschnittsoberfläche der Summe aller Poren die feinporigen Massen für Salze weniger durchlässig sind.

Neumann (Darmstadt) berichtet über die Eigenschaften elektrolytisch gewonnenen reinen Chroms, welches mittels Kohle oder Bleielektroden (Platin und Messing eignen sich schlechter, wegen des leichten Abfallens des abgeschiedenen Chroms) aus dem Chlorid, Sulfat oder Acetat dargestellt wurde. Das Metall zeigt schaligen Bruch, ist hart und sehr spröde. Im frisch gewonnenen Zustand aktiv, wird es schon durch Abwaschen mit Wasser teilweise passiviert, wie es den Beobachtungen Hittorfs entspricht. Periodische Erscheinungen bei der Auflösung wurden nicht beobachtet, doch schreibt Ostwald selbst deren Auftreten der Anwesenheit geringer Verunreinigungen zu.

W. C. Heräus (Hanau) zeigt neue Platinelektroden, welche erhalten werden, indem man eine einseitig zugeschmolzene Glasröhre mit Platindrähten durchsetzt, an welche eine dünne Platinfolie als Lamelle angeschweisst wird. Der Kontakt wird durch eingegossenes Quecksilber in der Röhre hergestellt. Auf diese Weise gelingt es, sehr dünnes Platinblech zu verwenden und mit 100 g Platin eine wirksame Oberfläche von 1 m^2 zu erhalten.

R. v. Lieben (Göttingen) demonstriert einen elektrolytischen Phonographen, dessen Beschreibung aus Nr. 40 der Elektrochem. Zeitschr. bereits bekannt ist, nachdem Nernst zu der Demonstration einleitende Worte gesprochen hat.

Bose (Breslau) stellt einige neue Werte für die Knallgaskette zusammen.

Autor	Spannung	
Smee . . .	1.073 Volt	bei Säuren
„ . . .	1.094 „	bei Basen
Bose . . .	1.106 „	
Wilsmore	1.121 „	

Besonders sorgfältige Messungen liefern ihm zum Schlusse

Bose $\left.\begin{matrix}1.1242\\1.1542\end{matrix}\right\}$ 25° 760 mm

Mittel 1.1392 Volt

aus derselben berechnet sich für die freie Bildungsenergie des Wassers 32654 ± 693 Kal.

Sauerstoff- und Chlorgaselektroden sind lichtempfindlich, Wasserstoff unempfindlich, als Elektrodenmetall wurde Gold verwendet.

V. Rothmund (Göttingen) berichtet über Studien zur Löslichkeitsbeeinflussung (nach Versuchen von Wilsmore). Das Daltonsche Gesetz auf verdünnte Lösungen übertragen, würde verlangen, dass die Löslichkeit durch Zufügen fremder Salze nicht beeinflusst wird; dies stimmt jedoch in beobachteten Fällen nicht zu. Thermodynamisch lässt sich der Grad der Beeinflussung berechnen und ableiten, dass die Beeinflussung eine gegenseitige sein muss. Untersucht wurde die Löslichkeitsbeeinflussung eines Elektrolyten (K_2SO_4) durch einen Nichtelektrolyten, (Phenol). Messung und Rechnung stimmen auf 5 Prozent miteinander überein.

A. Coehn (Göttingen) berichtet über das elektrochemische Verhalten des Acetylens, welches er in Gemeinschaft mit J. Billitzer untersucht. Acetylen wirkt in Kalilauge und Schwefelsäure als anodischer Depolarisator, wobei im ersten Falle Ameisensäure, im zweiten Essigsäure (unter intermediärer Bildung von Acetaldehyd) gebildet wird. Bei entsprechend gewählter Spannung verläuft der Vorgang quantitativ (die Analysen stimmen auf 100). In saurer Lösung ist bei Anwendung von Halogenen nur eine Depolarisation von 0.01—1.02 Volt an der Anode zu beobachten, doch wird dieselbe durch Zusatz von PBr_3 bedeutend erhöht. PBr_3 für sich giebt keine Depolarisation, ebensowenig H_3PO_3; $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, roter Phosphor etc. wirken nicht als Katalysatoren, Schwefel nur für Jod.

v. Steinnehr (Clausthal) sucht die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz durch den Druck, der infolge der Elektrostriktion auftritt, zu erklären.

Ein Ausflug in die Umgebung Freiburgs am Nachmittage des 19. und die feierliche Niederlegung eines Kranzes am Grabe Bunsens in Heidelberg am Morgen des 20. April bildeten den Schluss der Vereinigung. J. Billitzer.

(Eingegangen 8. Mai 1901.)

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Frankfurt a. M. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.